

■ La Chimica organica in breve

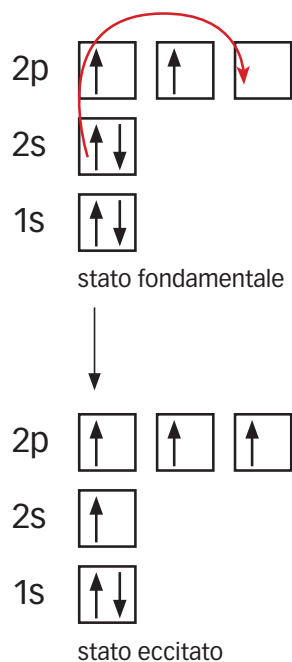
Fino ai primi anni del secolo scorso i composti chimici venivano suddivisi in due categorie ben separate: **composti inorganici**, provenienti dal mondo minerale, e **composti organici**, provenienti dal regno animale e da quello vegetale. La **chimica organica** era quella particolare branca della chimica che studiava i composti prodotti da organismi viventi. In seguito, quando ci si rese conto che nei composti organici erano sempre presenti atomi di carbonio, il termine “chimica organica” passò a indicare, più generalmente, la **chimica dei composti del carbonio**.

Anche oggi lo studio separato di questi composti ha una sua giustificazione pratica, non tanto perché essi derivino da esseri viventi (già nel 1828 il chimico F. Wohler riuscì a produrre un composto organico, l'urea, a partire da elementi minerali), quanto perché il numero dei composti del carbonio è elevatissimo e superiore a quello di tutti gli altri elementi.

La capacità del carbonio di originare milioni di composti diversi si spiega considerando alcune sue particolari caratteristiche, che lo differenziano dagli altri elementi. Questo elemento forma legami molto stabili con l'idrogeno e con altri atomi di carbonio, ma è capace di legarsi anche con altri elementi, in particolare l'ossigeno e l'azoto, nonché zolfo, fosforo e pochi altri.

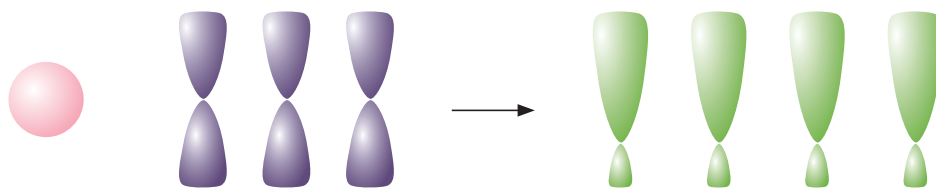
L'atomo di carbonio

L'atomo di carbonio possiede 6 elettroni, due disposti sul primo livello e quattro nel secondo. Avendo 4 elettroni negli orbitali più esterni, abbastanza vicini al nucleo, l'atomo di carbonio non tende a perdere o ricevere elettroni effettuando legami ionici, ma piuttosto a formare legami di tipo covalente. La sua configurazione elettronica è:

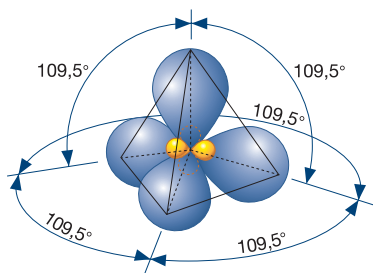


Poiché sono presenti due elettroni spaiati negli orbitali di tipo p, si può supporre che il carbonio effettui due legami covalenti; in realtà l'elemento si comporta in modo diverso, tendendo a formare quattro legami. Per spiegare questo particolare comportamento si ipotizza che un elettrone dell'orbitale 2s subisca un salto energetico passando nell'orbitale 2p vuoto (stato eccitato); tale processo favorisce il fenomeno dell'ibridazione: gli orbitali s e p, tutti o in parte, si mescolano dando origine a nuovi orbitali isoenergetici, dalla forma intermedia a quelli di origine (forma bilobata, con un lobo molto piccolo). Questa operazione, se da un lato comporta un consumo di energia pari a circa 96 kcal/mole, dall'altro consente al carbonio di formare due ulteriori legami compensando ampiamente il dispendio energetico iniziale.

L'ibridazione può coinvolgere tutti i quattro orbitali contenenti un elettrone spaiato (un s e tre p) e originare quattro nuovi orbitali (orbitali degeneri), designati sp^3 , che tendono a disporsi secondo i vertici di un tetraedro con angoli di legame di $109,5^\circ$ (ibridazione tetragonale o tetraedrica).

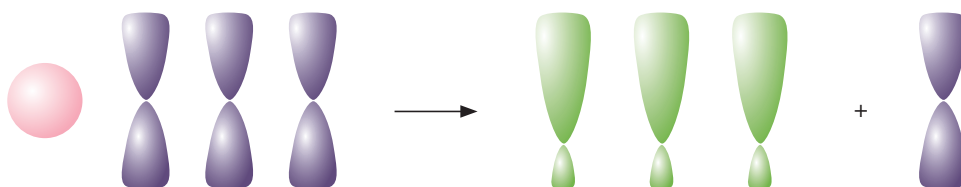


Un orbitale s e tre orbitali p si mescolano per dare origine a quattro orbitali sp^3 .

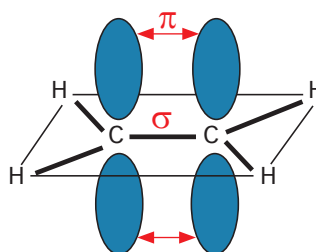
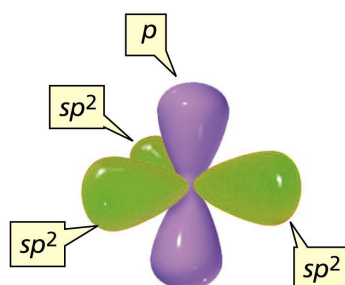


Gli orbitali ibridi si dispongono secondo i vertici di un tetraedro.

Quando l'ibridazione coinvolge un orbitale s e due p, si vengono a formare tre orbitali ibridi indicati come sp^2 orientati secondo i vertici di un triangolo equilatero (disposizione planare) e con angolo di legame di 120° ; l'orbitale p non ibridato si posiziona su un piano perpendicolare a quello su cui giacciono gli orbitali degeneri (ibridazione trigonale).

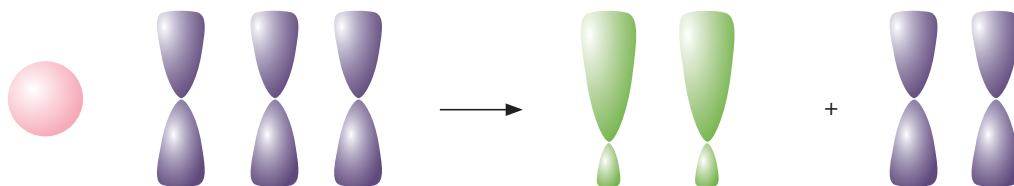


Un orbitale s e due orbitali p si mescolano per dare origine a tre orbitali sp^2 , mentre un orbitale p mantiene le sue caratteristiche iniziali.

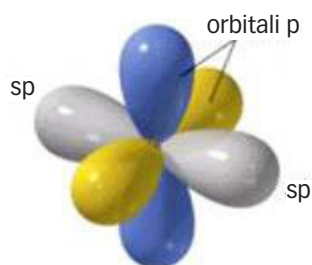


Gli orbitali ibridi si dispongono secondo i vertici di un triangolo equilatero, mentre l'orbitale p si pone su un piano perpendicolare.

L'ibridazione di un orbitale s e uno p forma due orbitali degeneri sp, disposti sullo stesso asse ma con verso opposto e angolo di 180°. I due orbitali p non ibridati sono dislocati su piani perpendicolari a quello degli orbitali sp (ibridazione diagonale).



Un orbitale s e un orbitale p si mescolano per dare origine a due orbitali sp, mentre due orbitali p mantengono le loro caratteristiche iniziali.



I 2 orbitali ibridi si dispongono lungo un asse con un angolo di 180°. Gli orbitali p non ibridati si pongono perpendicolari tra loro e agli orbitali ibridi.

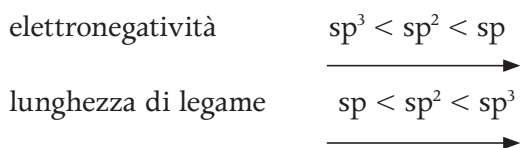
Gli orbitali degeneri formano solo legami σ , mentre gli orbitali p liberi sono in grado di produrre legami π ; quindi il carbonio con ibridazione:

- $sp^3 \rightarrow$ forma 4 legami σ (sigma) disposti secondo i vertici di un tetraedro
- $sp^2 \rightarrow$ forma 3 legami σ complanari e uno π su un piano perpendicolare a quello dei legami σ
- $sp \rightarrow$ forma 2 legami σ lungo lo stesso asse e 2 π su due piani perpendicolari al primo

Legame σ : legame formato per sovrapposizione frontale, lungo l'asse che congiunge i nuclei, degli orbitali atomici.

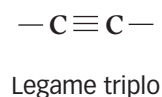
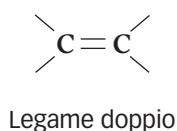
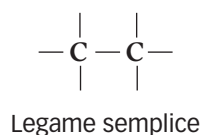
Legame π : legame formato per sovrapposizione laterale degli orbitali atomici.

I diversi tipi di ibridizzazione modificano l'elettronegatività del carbonio che aumenta con l'aumentare della percentuale del carattere s negli orbitali ibridi; di conseguenza la lunghezza di legame aumenta con il diminuire del carattere s.



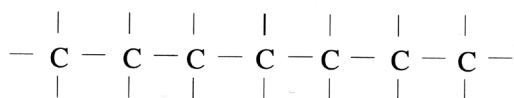
I legami carbonio-carbonio

Caratteristica particolare del carbonio è la sua tendenza a legarsi con se stesso formando catene molecolari più o meno lunghe. A seconda del tipo di ibridazione il carbonio può formare con altri carboni legami semplici (ibridazione sp^3 , legame σ), 1 doppio legame (ibridazione sp^2 , legame σ e π) o 1 triplo legame (ibridazione sp , un legame σ e due π):

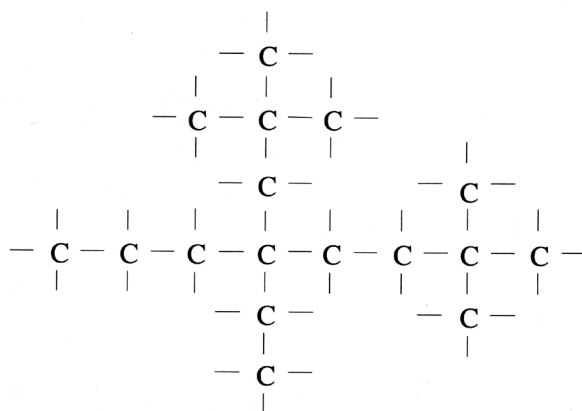


Le catene di carbonio possono avere diversa lunghezza, contenere contemporaneamente **legami semplici, doppi e tripli**, possono essere lineari, presentare diramazioni laterali o essere chiuse; comunque sia, gli atomi di carbonio sono sempre ibridati e formano sempre quattro legami covalenti con altri carboni e con atomi di idrogeno (vedremo che anche l'H può essere sostituito da altri elementi o da altre catene carboniose, formando idrocarburi dalla struttura più o meno complessa).

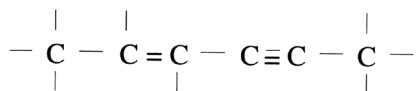
Quando un carbonio è legato a un solo altro atomo di carbonio è detto primario, quando invece i legami sono due è detto secondario e così via.



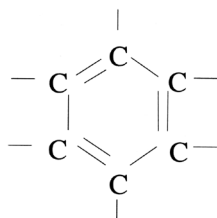
Catena lineare



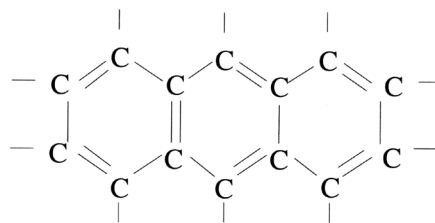
Catena ramificata



Catena con doppi e tripli legami



Catena ciclica



Cicli condensati

L'isomeria

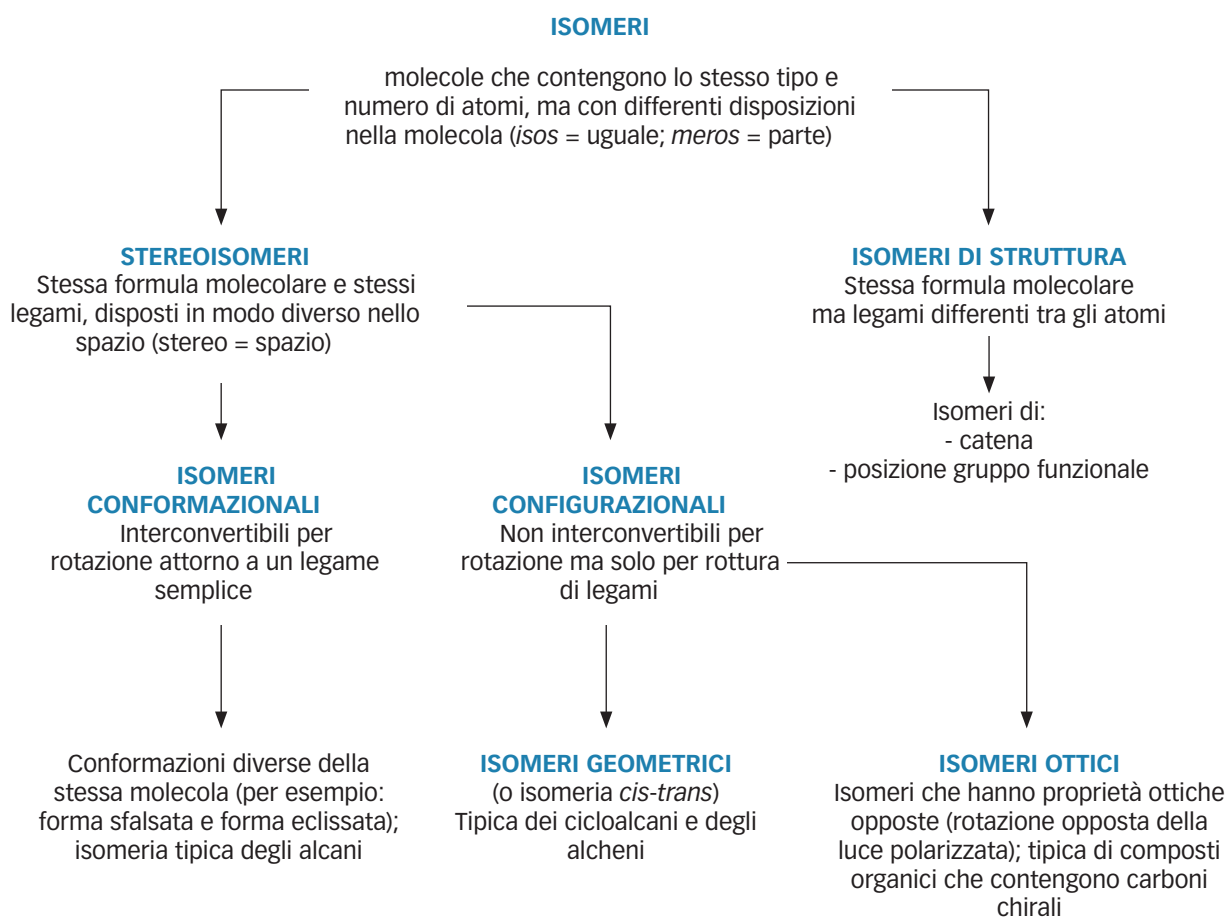
Le particolari proprietà dell'atomo di carbonio fanno sì che possano esistere composti diversi, formati però da atomi dello stesso tipo e in uguale numero.

Si definiscono **isomeri** due o più composti che, pur avendo la stessa formula bruta, hanno formule di struttura diverse, o comunque una diversa disposizione spaziale, per cui mostrano proprietà diverse. Se, per esempio, consideriamo i due composti:



osserviamo che entrambi hanno formula bruta $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, ma gli atomi nelle due molecole sono legati in modo differente. Questi due composti sono isomeri e avranno comportamento chimico e fisico diverso. Il fenomeno dell'isomeria è determinante per comprendere come da un limitato numero di atomi diversi si possa formare un numero quasi infinito di composti.

Esistono vari tipi di isomerie (di catena o di posizione, *cis-trans*, ottica) illustrate ampiamente più avanti, parlando dei diversi composti organici.



Gli idrocarburi

Sono composti organici formati prevalentemente da atomi di idrogeno e atomi di carbonio. Gli atomi di carbonio (C) sono legati tra loro a formare lo scheletro della molecola, mentre gli idrogeni (H) sporgono da questo scheletro.

Gli idrocarburi sono l'unica categoria di composti organici privi del gruppo funzionale (per gruppo funzionale si intende una parte specifica della struttura di una molecola che conferisce al composto una reattività tipica e simile a quella di altri composti contenenti lo stesso gruppo. Per esempio, il gruppo (-OH) identifica la parte funzionale degli alcoli. In pratica, tutte le molecole che contengono un gruppo (-OH) hanno un comportamento chimico-fisico simile).

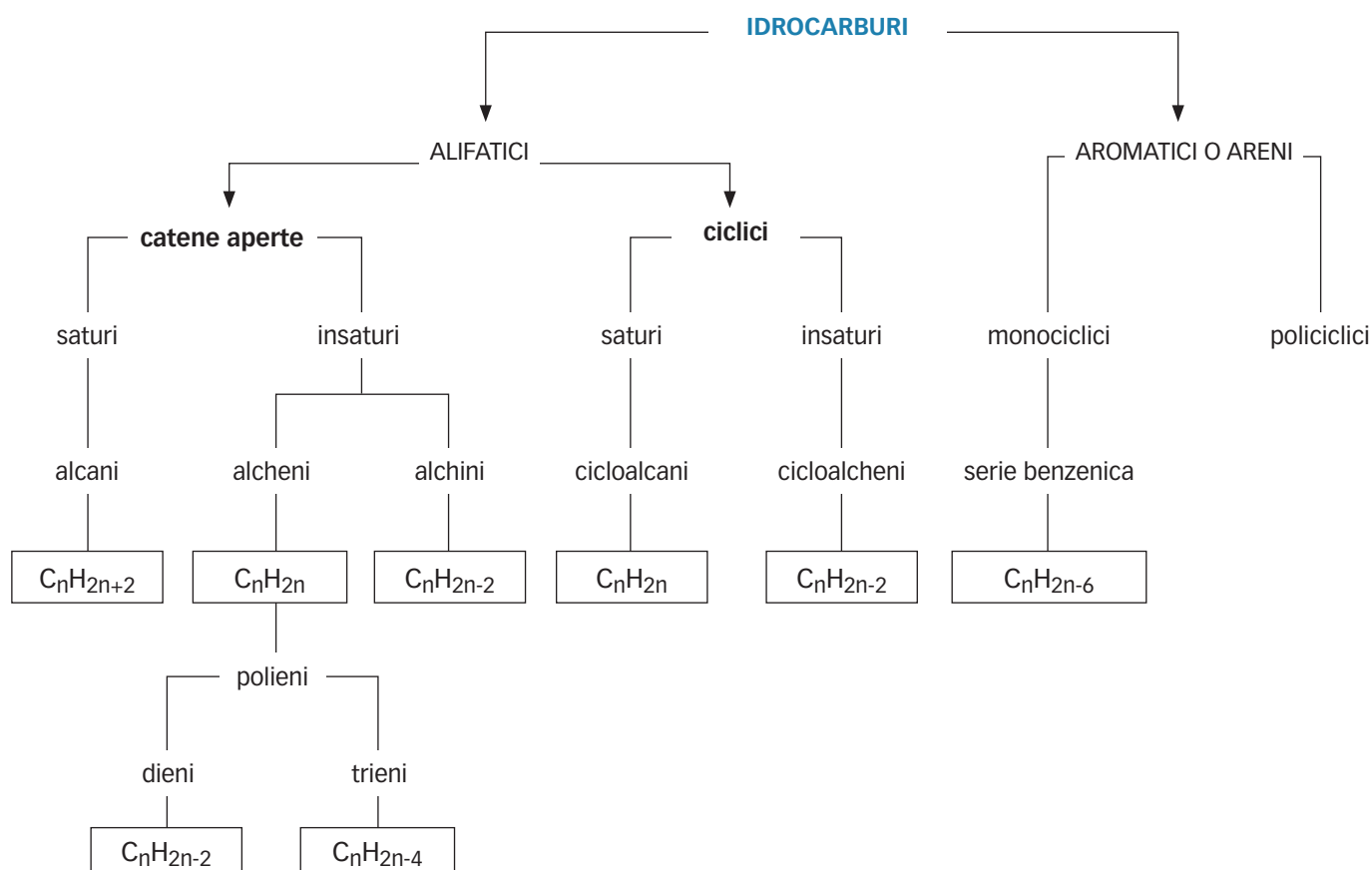
Gli idrocarburi si possono suddividere in diversi modi.

In base al loro stato fisico nelle condizioni di pressione e di temperatura ambientali si distinguono:

- **idrocarburi solidi o semisolidi** (per esempio l'asfalto e il bitume);
- **idrocarburi liquidi**, come i costituenti del petrolio (benzene, esano, ottano ecc.);
- **idrocarburi gassosi**, quali metano, etano, propano, butano ecc.

Dal punto di vista delle proprietà chimiche, gli idrocarburi si distinguono in due grandi gruppi a loro volta suddivisi in sottogruppi:

- **idrocarburi alifatici**: con atomi di carbonio legati a formare catene lineari, ramificate (aciclici) o ad anelli (alicyclici); questi possono essere ulteriormente suddivisi in saturi e insaturi a seconda che siano presenti o meno uno o più legami multipli;
- **idrocarburi aromatici**: dotati di "aromaticità", una proprietà chimica derivata da un anello benzenico, che li rende particolarmente stabili.



Idrocarburi alifatici

A seconda dei tipi di legame C-C presenti nella molecola (singolo, doppio o triplo) e della loro geometria (lineare, ramificata, ciclica), gli idrocarburi alifatici si dividono in:

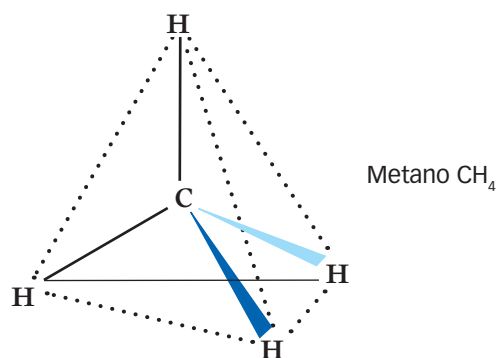
- **idrocarburi saturi**, con soli legami singoli C-C, come gli alcani e i cicloalcani;
- **idrocarburi insaturi**, che contengono almeno un legame C-C multiplo (cioè doppio o triplo), quali gli alcheni, i dieni, i cicloalcheni, gli alchini, i cicloalchini.

Gli alcani

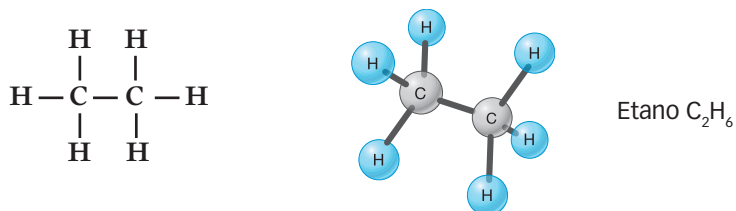
Gli alcani sono idrocarburi saturi (nella molecola non ci sono doppi legami) a catena aperta. Hanno formula generale $C_n H_{2n+2}$, cioè il numero degli atomi di idrogeno presenti nella molecola è uguale al doppio del numero degli atomi di carbonio, aumentato di 2 (per esempio, il propano è costituito da 3 atomi di carbonio legati con $3 \times 2 + 2 = 8$ atomi di idrogeno).

Il nome degli alcani termina con la desinenza “-ano”.

Il **metano** è l'alcano più semplice (formula bruta: CH_4), con il carbonio posto al centro di un tetraedro.

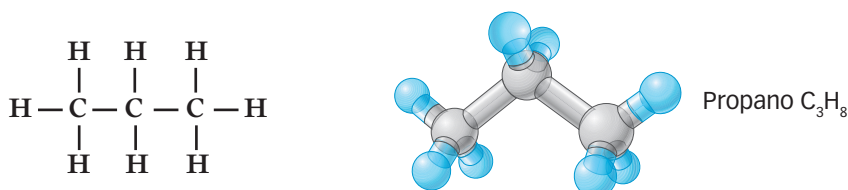


Segue l'**etano**, con formula bruta C_2H_6 e formula di struttura:



Secondo una notazione tipica della chimica organica, la formula può essere scritta anche CH_3-CH_3 (formula condensata).

Così il **propano** ha formula $CH_3-CH_2-CH_3$:



Vediamo altri esempi:

N° di C	Nome	Formula	N° di C	Nome	Formula
1	Metano	CH ₄	7	Eptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃
2	Etano	CH ₃ CH ₃	8	Ottano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃
3	Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	9	Nonano	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃
4	Butano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	10	Decano	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃
5	Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	11	Undecano	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃
6	Esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	12	Dodecano	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃

Le fonti principali di alcani sono i giacimenti di gas naturale e di petrolio formati dalla decomposizione di depositi di organismi vegetali e animali. Il gas naturale è costituito essenzialmente da metano, ma contiene anche altri alcani, per esempio etano, propano e butano. Il petrolio è una miscela complessa di idrocarburi.

Regole di nomenclatura

Secondo la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) le regole principali per la nomenclatura degli alcani sono le seguenti:

1. Scegliere come struttura base la catena più lunga possibile e darle il nome dell'alcano lineare corrispondente, il cui nome è formato da una **radice** (indicante il numero di atomi di carbonio della catena principale) e la desinenza “-ano”; i primi quattro prefissi sono: **met-, et-, prop-, but-** (quindi metano, etano, propano e butano), gli altri seguono la numerazione greca (pentano, esano ecc.); se sono presenti più catene “principali” con lo stesso numero di atomi di carbonio, la priorità appartiene a quella con il maggior numero di ramificazioni.
2. Numerare gli atomi di carbonio della catena principale partendo dall'estremità più vicina ai sostituenti e individuare il nome di ognuno.
3. Se ci sono due ramificazioni equidistanti dalle estremità della catena principale, la numerazione comincia dall'estremità vicina al sostituito primo in ordine alfabetico (per esempio 3-etil-5-metil e non 5-etil-3-metil); se è presente una terza ramificazione oltre alle precedenti, la numerazione deve iniziare dall'estremità più vicina alla terza ramificazione (per esempio, se partendo da sinistra avessimo 2,3,6-trimetil, mentre da destra 2,5,6-trimetil dobbiamo optare per la prima numerazione).
4. Scrivere il nome dell'alcano disponendo prima tutti i sostituenti in ordine alfabetico, senza considerare il prefisso (ciascuno preceduto dal numero del carbonio al quale è legato), quindi aggiungere il nome della catena principale (per esempio 2-cloro-3-metilesano).
5. Se un sostituito compare più di una volta come catena laterale, si aggiunge il prefisso di-, tri-, tetra- ecc. al nome del sostituito, preceduto dai numeri corrispondenti al carbonio a cui sono legati (per esempio 2,3-dimetilpentano).
6. Tra numero e parola va messo un trattino, mentre tra i numeri va posta una virgola.

I radicali alchilici

Se da una molecola di un alcano si toglie un atomo di idrogeno, si ha un **radicale R**, che prende il nome dall'alcano di partenza sostituendo alla desinenza “-ano” il suffisso “-ile”. Questi radicali alchilici possono sostituire un idrogeno e quindi agganciarsi alla catena carboniosa principale, dando origine a strutture ramificate.

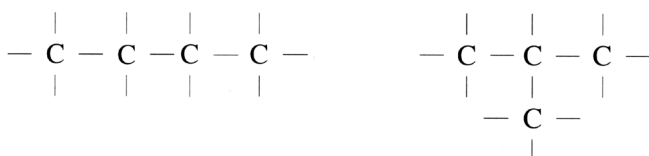
Ecco di seguito alcuni esempi di alcani con il loro gruppo alchilico:

Alcano		Radicale alchilico	
Metano	CH ₄	metile	-CH ₃
Etano	CH ₃ -CH ₃	etile	-CH ₂ -CH ₃
Propano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	n-propile	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
		isopropile	CH ₃ -CH-CH ₃
Butano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	n-butile	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
		sec-butile	CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₃
Metilpropano (isobutano)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isobutile	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		terbutile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

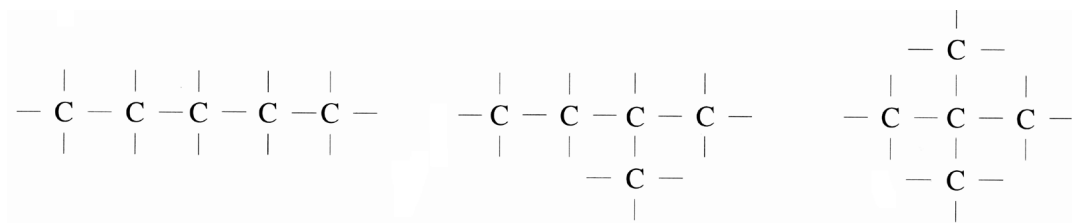
Isomeria

Le isomerie tipiche degli alcani sono l'isomeria di struttura (o di catena) e l'isomeria conformazionale.

Isomeria di catena. Se consideriamo le formule molecolari tipiche del butano (C₄H₁₀) e del pentano (C₅H₁₂), osserviamo che è possibile scrivere altre formule di struttura oltre a quelle dei due composti citati:



Per il butano le formule possibili sono due.



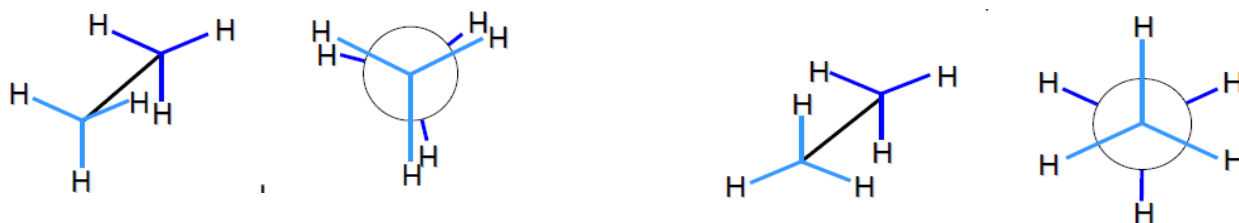
Per il pentano le formule possibili sono tre.

Nel caso del butano è possibile individuare un altro composto avente stessa formula molecolare ma diversa disposizione dei legami e quindi isomero di catena, il metilpropano; mentre per il pentano si possono scrivere altri due isomeri, il 2-metilbutano e il dimetilpropano.

La stessa cosa vale per tutti gli alcani e il numero di isomeri possibili aumenta con il numero di atomi di carbonio.

Naturalmente, per i primi tre alcani non è possibile questo tipo di isomeria in quanto la disposizione è forzatamente lineare.

Isomeria conformazionale. Quando i legami tra gli atomi sono semplici, ognuno di questi è libero di assumere nello spazio una qualsiasi posizione rispetto agli altri. Così gli alcani possono presentare forme spaziali diverse, per esempio nel caso dell'etano si può avere la **forma eclissata** (quando gli idrogeni di un carbonio "eclissano" quelli dell'altro, se la molecola viene osservata frontalmente) o la **forma sfalsata** (quando gli idrogeni dei due carboni assumono la disposizione spaziale più lontana l'uno dall'altro):



Forma eclissata

Forma sfalsata

All'aumentare degli atomi di carbonio il numero di isomeri conformazionali (o conformeri) aumenta esponenzialmente e tra essi, per quanto tutti possibili, quelli che presentano il minimo ingombro sterico risultano più stabili.

Le proprietà fisiche degli alcani

Le peculiarità degli alcani sono:

- a temperatura ambiente i primi 4 alcani (metano, etano, propano e butano) sono gassosi, dal 5° al 16° sono liquidi, gli altri sono solidi;
- sono insolubili in acqua e nei solventi polari in quanto non hanno la possibilità di formare ioni o ponti idrogeno e sono solubili in solventi apolari;
- hanno una densità minore di quella dell'acqua.

Reazioni degli alcani

Gli alcani mostrano una scarsa reattività chimica e il termine con cui venivano chiamati un tempo, cioè "paraffine" (dal latino *parum affinis* o poco reattivi), deriva appunto dalla loro scarsa tendenza a reagire, perfino con acidi e basi forti.

Queste molecole subiscono in particolari condizioni ambientali reazioni di sostituzione, nelle quali un atomo legato al carbonio viene allontanato e sostituito da un altro, in particolare un alogeno (alogenazione).

Poiché negli alcani sono presenti legami covalenti pressoché omopolari, la reazione avviene per rottura omolitica (o radicalica) del legame, cioè gli elettroni di legame vengono suddivisi in parti uguali tra i due atomi, dando origine a radicali ($A:B \rightarrow A\cdot + B\cdot$), che andranno a combinarsi con specifici reagenti, per esempio alogeni opportunamente trasformati anch'essi in radicali.

La formazione di radicali è un processo che richiede energia ed è favorita dal calore e dai raggi U.V.

Le reazioni di questo tipo sono piuttosto violente e spesso procedono con un meccanismo "a catena".

La reattività degli alogeni decresce nell'ordine: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

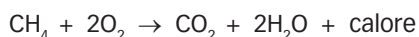
L'alogenazione porta alla sintesi di composti chiamati alogenuri alchilici, per esempio:

CH_3-Cl clorometano (cloruro di metile)

$CH-Cl_3$ triclorometano (cloroformio)

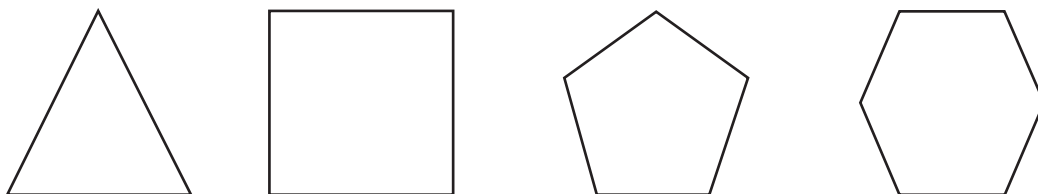
CCl_4 tetraclorometano (tetracloruro di carbonio)

Anche la combustione richiede l'innesco con calore, affinché gli alcani reagiscano con l'ossigeno, ossidandosi ad anidride carbonica e acqua. La reazione, tipica di questi idrocarburi, svolge un'elevata quantità di energia termica:



I cicloalcani

I cicloalcani sono idrocarburi a catena chiusa con formula C_nH_{2n} e con ibridazione sp^3 . Il più semplice è il ciclopropano formato da tre atomi di carbonio, segue il ciclobutano, il ciclopentano e il cicloesano, rappresentati rispettivamente con il triangolo equilatero, il quadrato, il pentagono e l'esagono. A ogni vertice delle figure corrisponde un gruppo CH_2 .



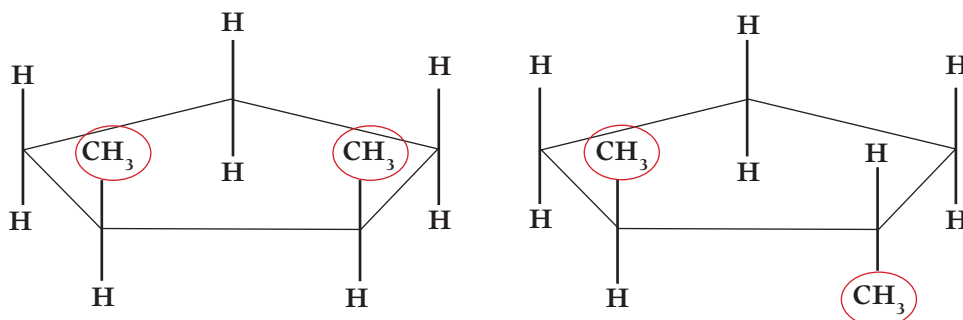
Regole di nomenclatura

1. Il nome del cicloalcano deriva dall'alcano corrispondente a cui si antepone la parola "ciclo".
2. I sostituenti sulla catena vengono numerati in modo che abbiano la numerazione più bassa possibile e vengono elencati in ordine alfabetico (indipendentemente dal numero corrispondente).
3. Se è presente un solo sostituente non serve numerazione (per esempio metilcicloesano).
4. Se sono presenti due sostituenti, a quello per primo in ordine alfabetico va dato il numero 1 (per esempio 1-etil-2-metilciclobutano e non 1-metil-2-etilciclobutano).

Isomeria

I cicloalcani presentano isomeria geometrica e isomeria conformazionale.

Isomeria geometrica. Se due carboni attigui sono legati ognuno a gruppi diversi, questi possono trovarsi in posizione reciproca diversa, originando due molecole di pari formula molecolare e stessa struttura, ma con diversa disposizione spaziale dei legami. Per la loro struttura ciclica è impossibile interconversione da una forma all'altra se non con la rottura del legame. Se i gruppi più voluminosi si trovano dallo stesso lato rispetto al piano della molecola l'isomero viene indicato *cis* o *Z*, se da parte opposta *trans* o *E*. Questi isomeri presentano caratteristiche fisiche diverse.

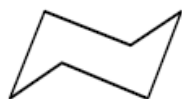


cis 1,2-dimetilcicloesano

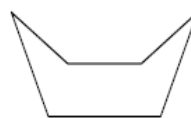
trans 1,2-dimetilcicloesano

Isomeria conformazionale. Il ciclopropano non ha isomeria conformazionale, la sua molecola è planare; il ciclobutano ha una struttura leggermente ripiegata, con angolo di legame di 88° , ben lontano dal valore previsto dal tipo di ibridazione presente (sp^3 e angolo di legame $109,5^\circ$), tant'è che la compressione che si viene a generare rende la molecola instabile.

Gli altri cicloalcani non sono planari e quindi possono presentare isomeria conformazionale. Quello più studiato è il cicloesano, che può assumere una particolare conformazione a sedia (la più stabile) o a barca.



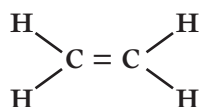
Conformazione a sedia



Conformazione a barca

Gli alcheni

Gli alcheni (o *olefine*) sono idrocarburi a catena aperta, insaturi (almeno un doppio legame) e con ibridazione sp^2 . Hanno formula generale C_nH_{2n} . Il loro nome termina con la desinenza “-ene”, per esempio il composto più piccolo è l’etene.



Quando sono presenti più doppi legami si hanno i **polieni** (dieni, trieni ecc.); in questo caso i doppi legami possono essere cumulati (conseguenti l’uno all’altro), coniugati (separati da un legame semplice) e isolati (separati da più legami semplici).

Vediamo altri esempi:

N° di C	Nome	Formula
2	Etene	$CH_2=CH_2$
3	Propene	$CH_2=CHCH_3$
4	1-butene	$CH_2=CHCH_2CH_3$
4	2-butene	$CH_3CH=CHCH_3$
5	1-pentene	$CH_2=CH(CH_2)_2CH_3$
5	2-pentene	$CH_3CH=CHCH_2CH_3$

Regole di nomenclatura

Valgono le regole indicate per gli alcani, l’unica eccezione è il criterio di numerazione della catena principale, che deve tener conto della posizione del doppio legame e quindi numerare dall’estremità più vicina a questo, indipendentemente dalla posizione degli eventuali sostituenti.

La nomenclatura dei polieni segue regole analoghe alle precedenti; in altre parole, la posizione dei doppi legami va indicata tenendo conto che la numerazione deve essere la più bassa possibile; inoltre la desinenza “-ene” deve essere preceduta dal prefisso di-, tri-, tetra- ecc. a seconda del numero dei legami multipli (per esempio 1,3-pentadiene).

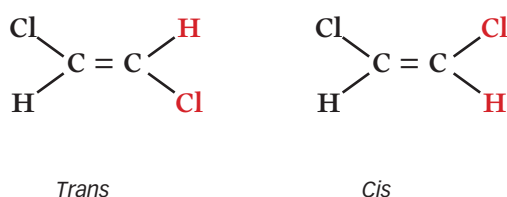
Isomeria

Le isomerie tipiche degli alcheni sono l'isomeria di posizione e l'isomeria geometrica (o *cis-trans*).

Isomeria di posizione. Questa isomeria si presenta quando il doppio legame può assumere nella catena posizioni diverse senza determinare modifica della formula molecolare. Un esempio è visibile nella tabella precedente: 1-butene e 2-butene presentano entrambe la formula C_4H_8 , nonostante la loro formula di struttura sia diversa. Il numero di isomeri di posizione aumenta con il numero di atomi di carbonio della catena principale.

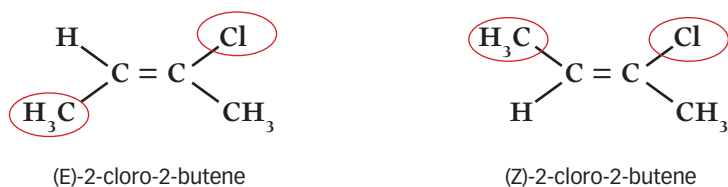
Isomeria geometrica. Mentre due atomi legati da un legame semplice possono ruotare l'uno rispetto all'altro, la presenza del doppio legame non consente questa rotazione. Se ai due atomi di carbonio legati dal doppio legame sono uniti atomi o gruppi atomici diversi, si possono avere due composti diversi per una medesima formula di struttura.

Considerando per esempio il composto $ClCH=CHCl$ si potranno avere queste due disposizioni spaziali:



Si indica come conformazione *trans* quella in cui i due atomi di cloro sono dalla parte opposta rispetto al doppio legame, mentre come conformazione *cis* si indica quella in cui i due atomi di cloro si trovano dalla stessa parte.

I prefissi "*cis-trans*" sono utili per distinguere i composti in cui a ciascuno dei due atomi di carbonio del doppio legame siano legati gli stessi sostituenti. Per composti più complessi, è necessario applicare le regole di priorità, che definiscono a più alta priorità l'atomo legato al carbonio del doppio legame con il numero atomico più alto ($Br > Cl > O > N > C > H$); se due atomi legati a un carbonio del doppio legame hanno la stessa priorità, si prosegue lungo la catena dei gruppi sostituenti fino al punto in cui la priorità dei due gruppi differisce; quando nei gruppi sostituenti sono presenti legami multipli, i legami si considerano come semplici, così per esempio i doppi vengono considerati come due legami singoli. Se i gruppi a più alta priorità si trovano dalla stessa parte rispetto al doppio legame, il nome del composto è preceduto dalla lettera Z (dal tedesco *zusammen*, "insieme"), in caso contrario dalla lettera E (dal tedesco *entgegen*, "opposto").



L'isomeria geometrica ha una notevole importanza anche nella produzione industriale di alcune sostanze alimentari come la margarina. Infatti, durante il processo di idrogenazione degli acidi grassi si possono ottenere due conformazioni spaziali dello stesso acido carbossilico, una *trans* (non esistente in natura) e una *cis* (presente in natura).

Le proprietà fisiche degli alcheni

Le caratteristiche degli alcheni sono:

- a temperatura ambiente gli alcheni fino a 5 atomi di carbonio sono gassosi, quelli da 6 a 16 sono liquidi, quelli con più di 16 atomi di carbonio sono solidi;
- sono insolubili in acqua e nei solventi polari, mentre si sciolgono molto bene nei solventi apolari.

Reazioni degli alcheni

A differenza degli alcani, gli alcheni mostrano un'elevata reattività chimica. Questa si deve alla presenza del doppio legame e alla sua relativa fragilità. I due legami che costituiscono il doppio legame C=C non hanno infatti la stessa forza: il legame π è più debole del legame σ e tende a rompersi con facilità. Questa differenza di forza è dovuta alla particolare conformazione che assumono gli orbitali di legame.

Le reazioni avvengono con rottura eterolitica del legame, in quanto il doppietto elettronico viene acquisito da uno dei due atomi, che si carica negativamente, mentre l'altro atomo assume carica positiva:

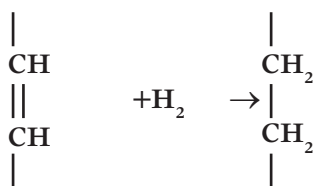


Gli alcheni danno due principali tipi di reazione: **addizione** e **polimerizzazione**. In ambedue i casi si ha la rottura del doppio legame e la formazione di legami singoli.

Alcuni esempi di reazioni di addizione agli alcheni sono:



Un'importante reazione di addizione agli alcheni è l'**idrogenazione**, che dà origine al corrispondente alcano. Questa reazione è ampiamente sfruttata industrialmente per trasformare gli oli vegetali insaturi (liquidi) in grassi saturi, solidi a temperatura ambiente.



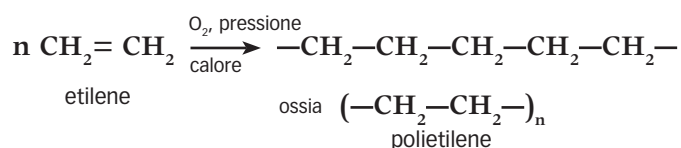
Nel caso in cui l'addizione avvenga tra un alchene asimmetrico (rispetto al punto di rottura del doppio legame) e un reagente anch'esso asimmetrico (per esempio acidi e acqua) si potrebbero ottenere due prodotti; in realtà solo uno si forma, quello più stabile.

La **regola di Markovnikov** afferma che il prodotto che si forma è quello ottenuto dall'addizione di idrogeno sul carbonio meno sostituito, cioè legato a più idrogeni.

Una reazione molto importante, caratteristica degli alcheni, ma anche di tutte le altre sostanze che contengono doppi legami, è quella di **polimerizzazione**. Essa consiste nell'unione di più molecole della stessa specie, o anche di specie diversa, con formazione di un composto (**polimero**), la cui molecola si può considerare multipla di quella iniziale (**monomero**).

Nel caso il polimero sia formato da un gran numero di molecole di monomero, si parla di **macromolecole**.

Il polietilene, per esempio, si ottiene dalla polimerizzazione di migliaia di molecole di etilene, in condizioni di elevata pressione a caldo. A seconda delle modalità operative la reazione può portare alla sintesi di due tipologie di materiale: l'LDPE (polietilene a bassa densità), utilizzato per la produzione di pellicole e l'HDPE (polietilene ad alta densità), sfruttato per produrre oggetti più resistenti.



I cicloalcheni

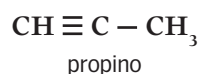
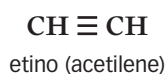
Questi composti hanno, come i cicloalcani, catena chiusa e presentano uno o più doppi legami; le regole di nomenclatura sono uguali a quelle degli alcheni, da cui differiscono per la presenza del termine "ciclo". Nel caso sia presente un solo doppio legame, questo occuperà sempre la posizione 1.

Gli alchini

Gli alchini sono idrocarburi a catena aperta insaturi, caratterizzati dalla presenza di un triplo legame tra due atomi di carbonio. Hanno formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Il nome degli alchini termina con la desinenza "-ino".

L'acetilene (o etino $\text{HC} \equiv \text{CH}$) è l'alchino più semplice; viene impiegato per molte sintesi chimiche.



Regole di nomenclatura

Valgono le regole indicate per gli alcheni.

Isomeria

Gli alchini presentano l'isomeria di posizione del triplo legame, oltre all'isomeria dovuta alla rotazione del legame σ tra i carboni tetraedrici (isomeria conformazionale) e a quella che ritroviamo nelle molecole ramificate (isomeria di catena).

Le proprietà fisiche degli alchini

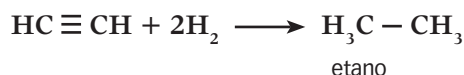
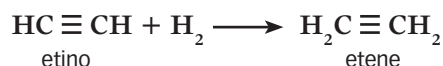
Le caratteristiche principali degli alchini sono:

- a temperatura ambiente i primi tre alchini sono gassosi, gli altri sono in prevalenza liquidi;
- sono insolubili nei solventi polari e molto solubili in quelli apolari.

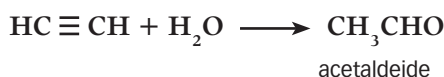
Reazioni degli alchini

Sono ancora più reattivi degli alcheni, in quanto hanno due legami π .

Gli alchini danno reazioni di addizione al triplo legame; addizionano facilmente idrogeno passando prima ad alcheni e poi ad alcani:



possono anche addizionare acqua:



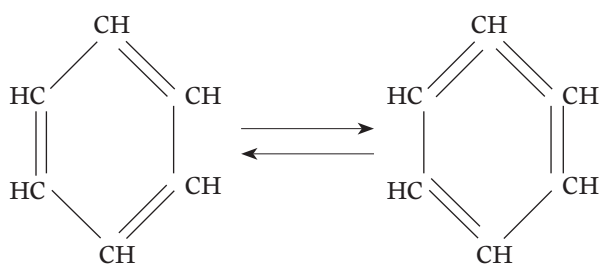
Idrocarburi aromatici

Sono particolari idrocarburi insaturi a catena chiusa. Il termine "aromatico", inizialmente attribuito per il particolare odore di alcuni, raggruppa tutti i composti che possiedono proprietà chimiche simili a quelle del benzene. La loro formazione avviene nel corso di combustioni incomplete di combustibili fossili, legname, grassi, tabacco, incenso e prodotti organici in generale, quali i rifiuti urbani. Trovano impiego nella produzione di coloranti, plastiche, pesticidi e medicinali.

La struttura del benzene

Il benzene ha formula bruta C_6H_6 , con i sei atomi di carbonio disposti ai vertici di un esagono regolare planare. Ogni atomo di carbonio ha ibridazione sp^2 , quindi forma tre legami σ , due con i carboni adiacenti e il terzo con un atomo di idrogeno.

Gli altri sei orbitali 2p disponibili (uno per ogni carbonio, con un elettrone spaiato), invece di unirsi a due a due per formare tre doppi legami alternati a tre legami singoli, si fondono tutti e sei, originando due nubi elettroniche, una sopra e l'altra sotto il piano determinato dalla catena di atomi di carbonio. In questo modo i 6 elettroni π non si trovano localizzati su coppie specifiche di carboni, ma sono distribuiti in modo omogeneo (o delocalizzati) su tutto l'anello, rendendo la molecola particolarmente stabile.

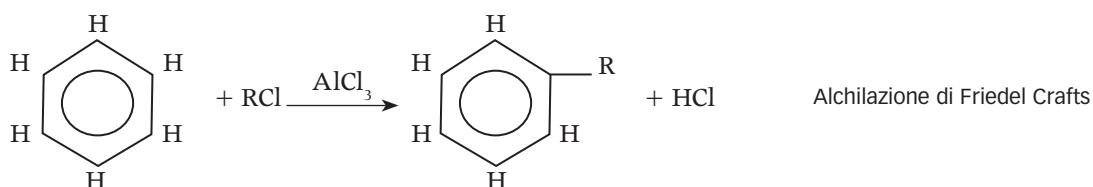
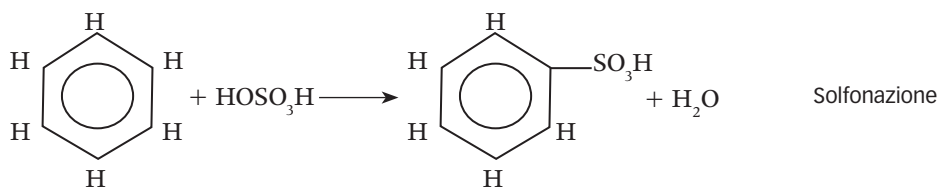
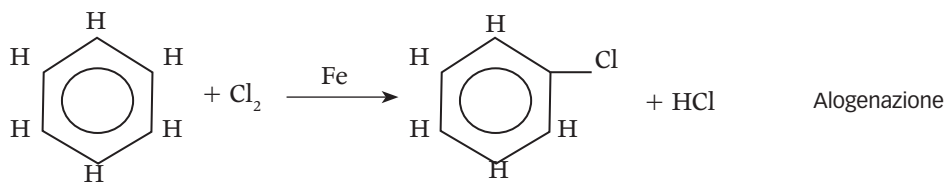
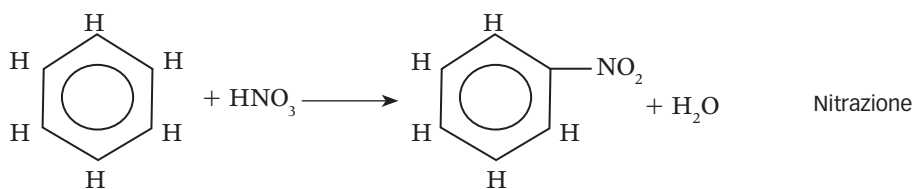


La struttura del benzene.

Per indicare questa particolare conformazione, si usa utilizzare il simbolo dell'esagono con una circonferenza all'interno.

Sono numerosissimi i composti aromatici che si possono considerare derivati dal benzene.

In linea teorica essi si ottengono per sostituzione di uno o più H^+ dell'anello con altri radicali chimici. Ecco alcuni esempi di reazioni di sostituzione possibili.

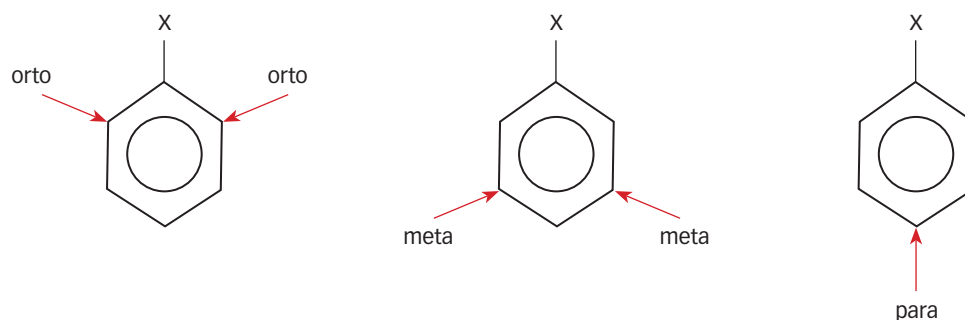


I radicali arilici

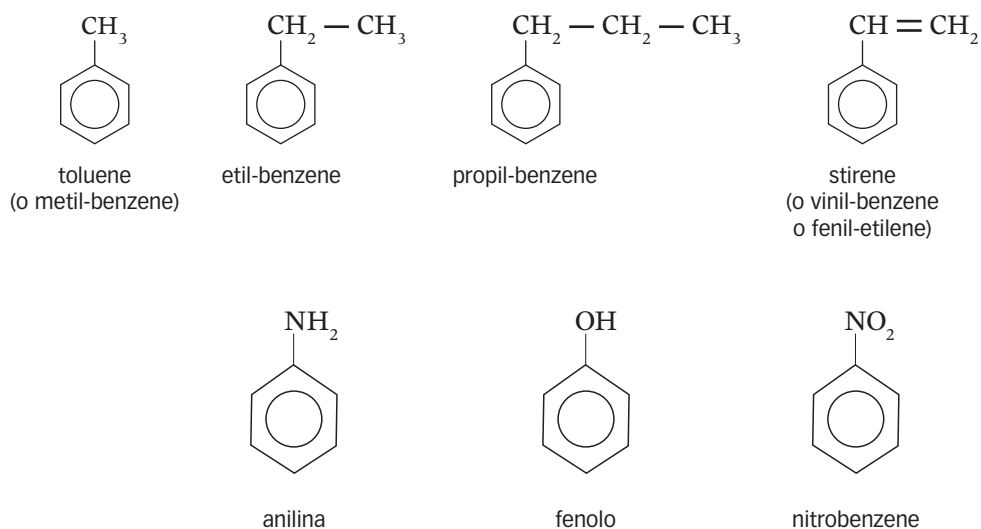
Parlando degli idrocarburi alifatici abbiamo chiamato radicali alchilici (R) le catene idrocarburiche alle quali è stato tolto un atomo di idrogeno. Nel caso degli idrocarburi aromatici si parla invece di **radicali arilici** e viene usato il simbolo **Ar** (arilico); in particolare se il radicale è un anello benzenico che ha perso un idrogeno, si chiamerà **fenile**.

Regole di nomenclatura

Per la nomenclatura dei derivati aromatici è molto diffuso l'uso dei nomi comuni; nel caso in cui i sostituenti sono due si utilizzano spesso, in sostituzione della numerazione, le diciture **orto**, **meta** e **para** a seconda che rispettivamente i due gruppi siano su carboni adiacenti, separati da un carbonio o frontali. Quando i sostituenti sono più di due è necessario ricorrere alla numerazione, seguendo le regole valide per gli idrocarburi alifatici (numerazione più bassa, ordine alfabetico ecc.).

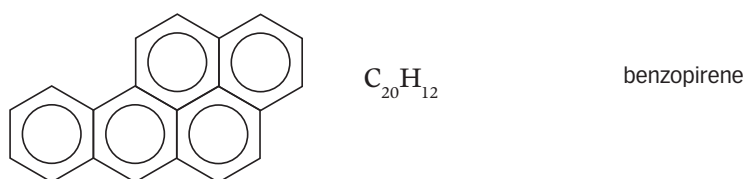


Riportiamo qui di seguito le formule di alcuni dei più importanti idrocarburi aromatici:



Gli idrocarburi policiclici

Sono gli idrocarburi formati dall'unione di più anelli benzenici, spesso chiamati IPA (Idrocarburi aromatici policiclici). In questi composti alcuni atomi di carbonio sono condivisi da più anelli aromatici. Ricordiamo a titolo d'esempio il **benzopirene**, sostanza cancerogena presente nel fumo di sigaretta e che si può sviluppare anche nelle cotture alla griglia non ben eseguite.



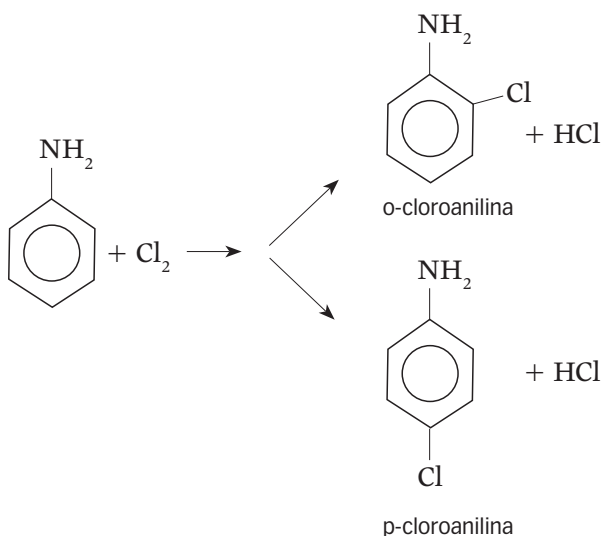
Reazioni degli idrocarburi aromatici

Il benzene ha elevata stabilità e, a differenza degli altri composti insaturi, non tende a dare reazioni di addizione ma di sostituzione; gli atomi di idrogeno possono essere sostituiti da diversi altri gruppi in qualsiasi punto dell'anello.

Nel caso, invece, di una seconda sostituzione, la reazione è orientata dal gruppo già presente, che può avere azione orto e para orientante o meta orientante.

In particolare i gruppi principali che favoriscono la sostituzione in orto e para sono $-NH_2$, $-OH$, $-CH_3$ e gli alogeni, mentre quelli che orientano solo in meta sono $-NO_2$, $COOH$, CHO .

Vediamo un esempio di sostituzione orientata in orto e para:



■ Le molecole organiche degli alimenti

I gruppi funzionali di interesse alimentare

Nelle molecole organiche è spesso possibile individuare un gruppo di atomi in grado di caratterizzare il comportamento chimico e fisico di tutta la molecola. Questo insieme di atomi, se presenti in molecole diverse, determina una somiglianza di comportamento che consente di raggruppare tali composti sotto una denominazione comune. Nei paragrafi seguenti ci si occuperà di quelle famiglie di composti organici che possono essere presenti negli alimenti o che comunque hanno una particolare attinenza con il settore agroalimentare.

Gli alcoli (gruppo funzionale –OH)

Gli alcoli sono abbondantemente diffusi nel regno vegetale e animale; in genere si ritrovano molto allo stato combinato e assai meno allo stato libero.

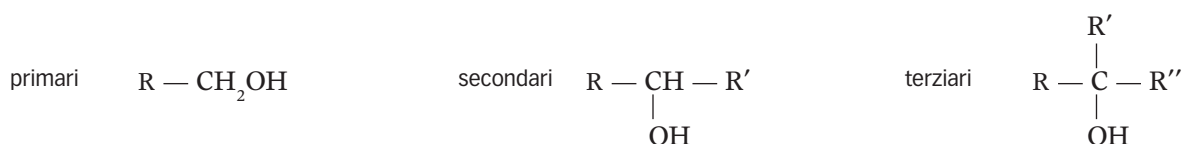
Il **gruppo funzionale** caratteristico degli alcoli è il gruppo –OH.

La formula generale degli alcoli è **R–OH**, dove R è un qualsiasi radicale alchilico.

La denominazione ufficiale di un alcol si ottiene aggiungendo la desinenza “-olo” al nome dell'idrocarburo di partenza.

CH_3OH	metanolo (alcol metilico)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	etanolo (alcol etilico)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-propanolo (alcol n-propilico)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metil-1-propanolo (alcol isobutilico)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-propanolo (alcol isopropilico)

Gli alcoli si distinguono in primari, secondari e terziari a seconda che l'atomo di carbonio, a cui è legato l'ossidrile OH, sia legato a 1, 2 o 3 altri atomi di carbonio.



Proprietà fisiche degli alcoli

Le proprietà fisiche e chimiche degli alcoli sono determinate dalla presenza del gruppo OH. Infatti, la forte elettronegatività dell'ossigeno rende la molecola polare e consente la formazione di legami a idrogeno, aumentando la vicinanza tra le molecole.

Le principali caratteristiche degli alcoli sono le seguenti:

- gli alcoli a basso peso molecolare sono liquidi, quelli a catena lunga sono solidi;
- rispetto ai corrispondenti idrocarburi gli alcoli sono più densi e hanno punti di ebollizione più elevati;
- sono solubili in acqua per via della capacità del gruppo OH di formare legami a idrogeno. La solubilità è massima per gli alcoli a corta catena carboniosa (sono solubili in tutte le proporzioni), mentre tende a diminuire con l'aumentare del numero degli atomi di carbonio.

Le proprietà descritte si riscontrano con tanto maggior evidenza quanto più corta è la catena carboniosa perché il gruppo OH va a costituire la parte preponderante della molecola; man mano che aumentano gli atomi di carbonio, la presenza del gruppo OH perde gradualmente di importanza, e gli alcoli superiori con catena molto lunga hanno comportamento simile agli alcani.

Regole di nomenclatura

Come già detto, il nome degli alcoli si ottiene addizionando alla radice dell'idrocarburo corrispondente la desinenza “-olo”.

Anche per gli alcoli valgono le regole della nomenclatura IUPAC già indicate precedentemente: si sceglie come struttura base la catena carboniosa più lunga che contiene l'OH e si numera in modo che il carbonio che porta l'OH abbia il numero più basso. Tale numero va messo davanti al nome dell'alcol, oppure si inserisce fra la radice e la desinenza. Per esempio $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ sarà propan-2-olo. Tale regola è la norma quando, oltre al gruppo funzionale, sia presente un legame multiplo, la cui posizione va posta davanti al nome dell'alcol:

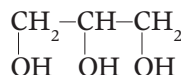


Negli alcoli ciclici la posizione del gruppo funzionale non va indicata nel nome, poiché, di regola, si trova sempre nella posizione 1. Quando il gruppo ossidrilico diventa sostituito prende il nome di “idrossi”.

Gli alcoli possono anche contenere più di un ossidrilico, in tal caso si parla di dioli (alcoli bivalenti), trioli (trivalenti) o polioli (polivalenti).



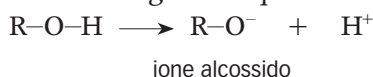
3-ciclopentenolo



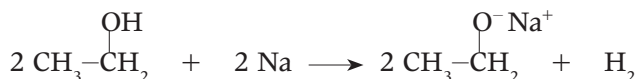
1,2,3-propantriolo
(glicerina)

Reazioni degli alcoli

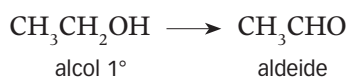
Gli alcoli si possono comportare come basi o come acidi (comportamento anfotero). La basicità è dovuta ai doppietti non condivisi sull'ossigeno, il quale può legare un protone proveniente da un acido qualsiasi, formando ioni alchilossonio R-OH^{2+} . Tale protonazione costituisce il primo passaggio di due importanti reazioni degli alcoli: la disidratazione ad alcheni e la trasformazione in alogenuri alchilici. Gli alcoli sono anche acidi deboli, infatti possedendo un gruppo ossidrilico si dissociano in modo del tutto analogo all'acqua:



Formazione degli alcossidi. Quando l'H dell'OH viene sostituito da un metallo per azione diretta, si ottengono i sali dell'alcol (alcossidi). La reazione va svolta riducendo al minimo la concentrazione dell'acqua, che altrimenti reagisce idrolizzando l'alcossido con formazione di alcol e dell'idrossido metallico.



Ossidazione. Gli alcoli primari vengono ossidati (deidrogenati) ad aldeidi e quelli secondari a chetoni; gli alcoli terziari sono difficilmente ossidabili, la loro ossidazione è possibile solo rompendo il legame fra gli atomi di carbonio con la formazione di composti a catena più corta.



Il reagente ossidante più utilizzato è il Cr^{6+} perché ossida solo l'ossidrilico, senza reagire con i doppi legami.

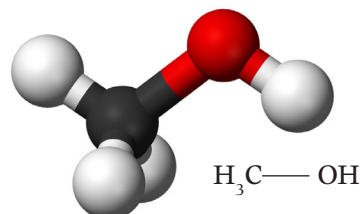
Disidratazione. Eliminando una molecola di acqua da un alcol si ottiene l'idrocarburo insaturo corrispondente, in presenza di acido solforico concentrato e a temperatura elevata.

Dalla reazione si ottengono miscele di prodotti in cui dominano gli alcheni più stabili, cioè quelli con i carboni più sostituiti (legati a un numero minore di idrogeni).

I principali alcoli

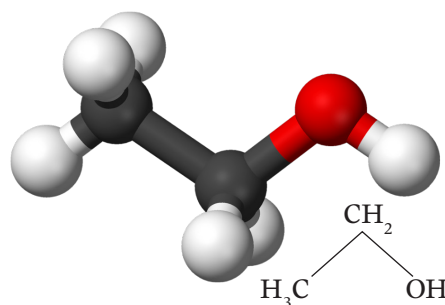
Metanolo o alcol metilico

È un liquido incolore con odore caratteristico e gradevole, impiegato come solvente e carburante. È molto velenoso e se ingerito anche in piccole dosi può provocare la cecità (15 ml) e la morte (100 ml). Può essere ottenuto facendo reagire, in presenza di catalizzatori (ZnO), una miscela di ossido di carbonio e idrogeno.



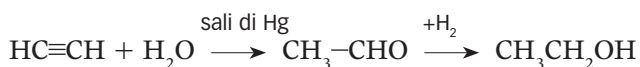
Alcol etilico o etanolo

È un liquido incolore, anch'esso di odore caratteristico e gradevole. Miscibile con l'acqua in ogni proporzione, bolle a 78,3 °C. Ha una grande importanza alimentare essendo il costituente caratteristico delle bevande chiamate, appunto, alcoliche.



Industrialmente si può ricavare per sintesi o per fermentazione:

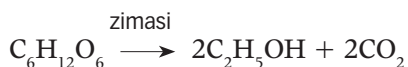
- **per sintesi** si può ottenere per trasformazione dell'acetilene (etino) secondo la reazione:



oppure dall'etilene (etene), in presenza di acido solforico:



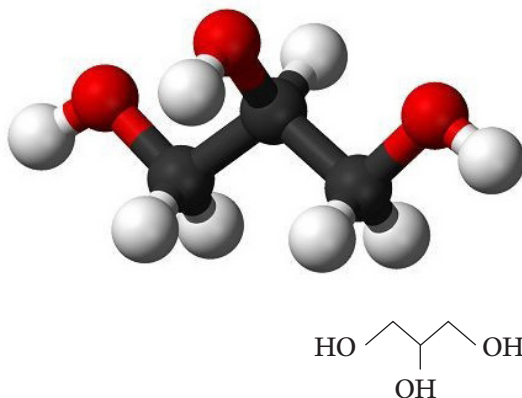
- **per fermentazione** a partire da zuccheri semplici (soprattutto glucosio e fruttosio) per azione del gruppo enzimatico, elaborato da alcuni lieviti (zimasi):



Per fermentazione si possono ottenere soluzioni idroalcoliche contenenti al massimo il 15-18% di alcol etilico. Per concentrazioni superiori bisogna utilizzare la distillazione frazionata.

Glicerina o glicerolo

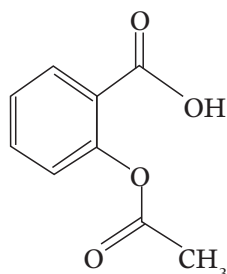
Chimicamente appartiene al gruppo dei **polialcoli**, cioè di quei composti che presentano più gruppi —OH nella molecola. È un liquido incolore, oleoso, denso, di sapore dolce, miscibile con l'acqua. È un costituente delle sostanze grasse, animali e vegetali, dalle quali può essere ricavata per scomposizione a caldo (saponificazione).



I fenoli

Sono quei composti in cui uno o più gruppi ossidrilici ($-OH$) sono legati direttamente a un carbonio dell'anello aromatico di benzene. Il composto di base di questo gruppo è il fenolo (C_6H_5OH), derivato dal benzene per sostituzione di un atomo di idrogeno con il gruppo $-OH$.

Questo composto viene utilizzato dall'industria farmaceutica per la produzione di acido acetilsalicilico, meglio conosciuto con il nome commerciale di aspirina.



La molecola dell'aspirina

Tioli ed eteri

I tioli sono composti che presentano molte analogie con gli alcoli e si caratterizzano per la presenza del gruppo solfidrilico ($-SH$).

La nomenclatura dei tioli segue le stesse regole degli alcoli, sostituendo la desinenza “-olo” con “-tio-**lo**” (per esempio etantiolo).

Quando il gruppo $-SH$ diventa un gruppo sostituito, prende il nome di “mercapto”.

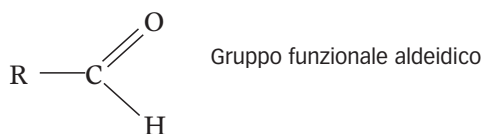
Gli eteri sono composti che si caratterizzano per la presenza di un ponte ossigeno tra due radicali: $R' - O - R''$.

Sono sostanze poco reattive e per questo vengono utilizzate come solventi organici in molte reazioni. Per la nomenclatura si considera il radicale più lungo come composto principale, il cui nome segue le regole già descritte, mentre il nome della parte restante si costruisce aggiungendo alla radice del radicale il termine “ossi”:

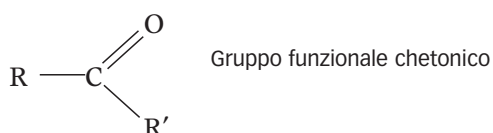


Le aldeidi e i chetoni (gruppo funzionale $C=O$)

Le **aldeidi** sono quegli idrocarburi che hanno un atomo di ossigeno e un atomo di idrogeno legati a un carbonio terminale.



I **chetoni**, invece, sono idrocarburi con un atomo di ossigeno legato a un carbonio non terminale.



Entrambe queste sostanze sono caratterizzate dalla presenza del gruppo C=O, chiamato **carbonile**, che ne determina il comportamento chimico e fisico. Aldeidi e chetoni si possono considerare derivati dall'ossidazione (deidrogenazione) degli alcoli corrispondenti. Come già riferito, se si ossida un gruppo alcolico primario si ottiene un gruppo aldeidico, mentre se si ossida un gruppo alcolico secondario si ottiene un gruppo chetonico.

Il gruppo aldeidico e quello chetonico si trovano in moltissimi composti di interesse biologico, quali zuccheri, vitamine, ormoni, acidi nucleici ecc.

Proprietà fisiche di aldeidi e chetoni

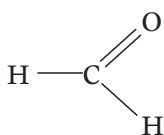
Le principali caratteristiche delle aldeidi e dei chetoni sono:

- le aldeidi con catena più corta sono solubili in acqua e presentano odore sgradevole e pungente; quelle a catena più lunga sono poco solubili e hanno buon odore che ricorda quello dei fiori o della frutta;
- i chetoni inferiori (fino a 5 atomi di carbonio) sono solubili in acqua e presentano odore gradevole e rinfrescante; i chetoni intermedi (da 5 a 12 atomi di C) non sono solubili in acqua, alcuni hanno odore floreale, altri invece hanno odore sgradevole di rancido; i chetoni superiori sono solidi e inodori.

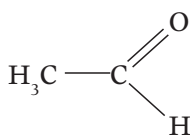
Regole di nomenclatura

La denominazione ufficiale di un aldeide si ottiene aggiungendo la desinenza “-ale” al nome dell'idrocarburo di partenza. Quando il gruppo aldeidico è legato a un anello, al nome del composto ciclico va aggiunto il termine “carbaldeide”, per esempio cicloesancarbaldeide.

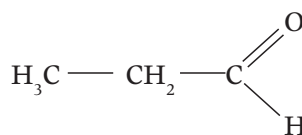
Il gruppo aldeidico viene indicato con il termine “formil” se assume la funzione di sostituente (per esempio in presenza di un gruppo carbossilico).



Metanale
o aldeide formica

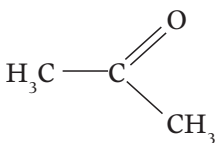


Etanale
o aldeide acetica

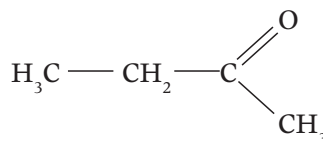


Propanale
o aldeide propionica

Per i chetoni la nomenclatura ufficiale invece prevede la sostituzione della vocale finale dell'idrocarburo corrispondente con il suffisso “-one”, come negli esempi riportati di seguito:



Propanone o acetone



Butanone o metiletilchetone

Mentre per le aldeidi il gruppo carbonilico è sempre terminale e quindi la numerazione partirà sempre da questo, per i chetoni si deve numerare la catena carboniosa partendo dall'estremità più vicina al gruppo carbonilico e dovrà sempre essere riportata la posizione dello stesso:



2-pentanone

In presenza di un legame multiplo si deve seguire la regola già indicata per gli alcoli:



Quando il gruppo chetonico diventa sostituente viene indicato con il termine "osso" o "oxo". Per esempio in presenza di un gruppo aldeidico avremo:

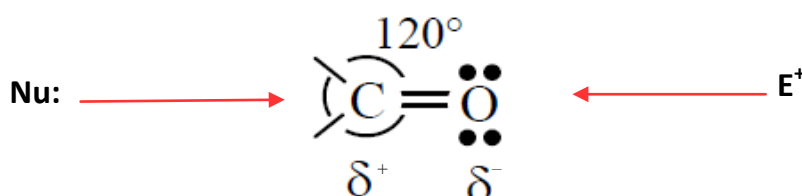


Reazioni di aldeidi e chetoni

Il carbonio carbonilico presenta ibridazione sp^2 , quindi ha struttura planare e angoli di legame di 120° . La presenza dell'atomo di ossigeno, più elettronegativo dell'atomo di carbonio, rende il carbonile una struttura polare (parziale carica positiva sul carbonio e parziale carica negativa sull'ossigeno), particolarmente sensibile a un attacco nucleofilo sul carbonio e a uno elettrofilo sull'ossigeno.

(**Nucleofilo**: che ama il nucleo, o meglio le cariche positive; presenta elettroni disponibili.)

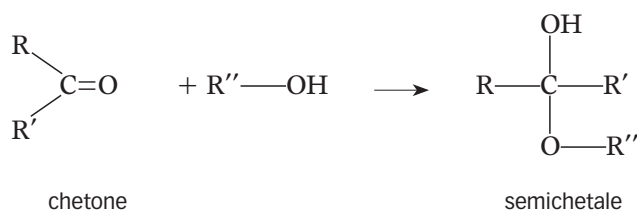
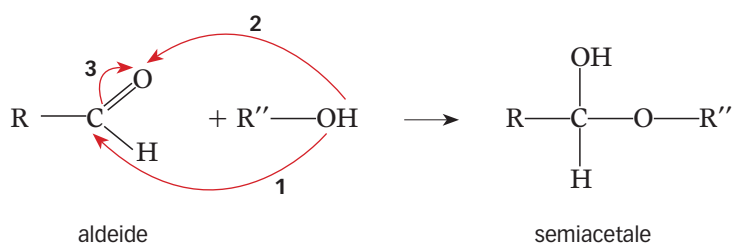
(**Elettrofilo**: che ama gli elettroni; presenta un eccesso di carica positiva.)

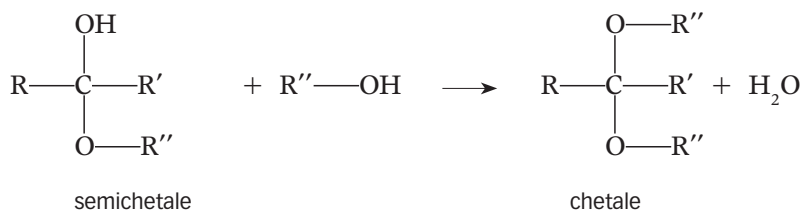
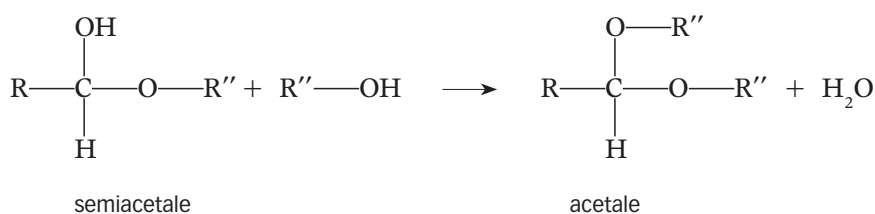


La maggior parte delle reazioni comuni ad aldeidi e chetoni sono reazioni di addizione al doppio legame (**addizione nucleofila al carbonile**). Per esempio, per addizione di idrogeno le aldeidi originano alcoli primari, i chetoni alcoli secondari.

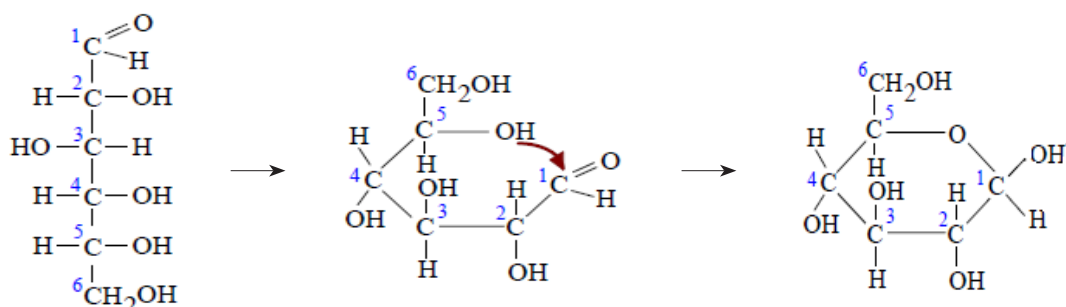
Tra le reazioni di addizione nucleofila al carbonile la più interessante è quella che vede coinvolta una molecola di alcol; tale reazione porta alla sintesi di particolari composti, i semiacetali e i semichetali (più comunemente chiamati emiacetali ed emichetali), caratterizzati dall'aver sullo stesso carbonio sia la funzione alcolica (-OH) sia la funzione eterea (-OR'').

La reazione può continuare con l'addizione di un'altra molecola di alcol, che va a sostituire il gruppo alcolico, formando acetali e chetali (i termini semichetale e chetale sono stati sostituiti dalla IUPAC con semiacetale e acetale).

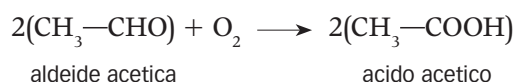




Quando la reazione di condensazione è intramolecolare può trasformare una molecola lineare in ciclica; è ciò che accade nei monosaccaridi, come il glucosio:



Reazioni distintive delle aldeidi sono invece quelle di ossidazione ad acidi carbossilici:



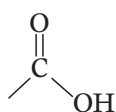
Le aldeidi, a differenza dei chetoni, si ossidano infatti facilmente non solo con forti agenti ossidanti come il permanganato e il bicromato, ma anche con agenti ossidanti deboli come lo ione argento (reattivo di Tollens) o lo ione rameico (reattivo di Fehling) in ambiente alcalino.

Con il reattivo di Tollens le aldeidi si ossidano e lo ione argento si riduce precipitando e formando uno specchio di argento; utilizzando, invece, il reattivo di Fehling l'aldeide riduce lo ione rameico a rameoso, che precipita come ossido (rosso).

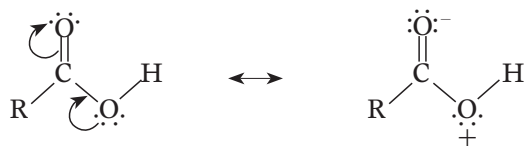
Gli acidi carbossilici

Gli acidi carbossilici sono un'importante classe di composti organici, abbastanza diffusi nel regno vegetale e animale allo stato libero, ma ancora di più in combinazione con gli alcoli (esteri).

Il gruppo funzionale caratteristico degli acidi carbossilici è il **gruppo carbossilico** COOH.



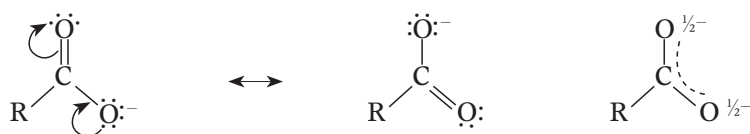
Il carbonio possiede ibridazione sp^2 e la struttura del gruppo funzionale è planare; in realtà il doppio legame risuona tra i due ossigeni presenti per delocalizzazione di un doppietto elettronico dell'ossigeno ossidrilico secondo il seguente schema:



Questo gruppo ha un comportamento acido maggiore degli alcoli, poiché lo ione carbossilato ($R-COO^-$) è più stabile dello ione alcossido ($R-O^-$).



Il fenomeno è dovuto soprattutto al fatto che la carica negativa risulta delocalizzata, o meglio dispersa, su entrambi gli ossigeni, diminuendo così di intensità e rendendo meno probabile la reazione inversa della sintesi dell'acido:



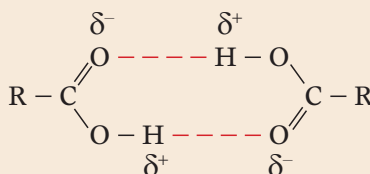
Una conferma di questa caratteristica è l'uguale lunghezza dei due legami C-O, intermedia tra un doppio legame e uno singolo.

Proprietà fisiche degli acidi carbossilici

Gli acidi carbossilici a corta catena (fino a 4 atomi di carbonio) sono liquidi, solubili in acqua e presentano odore pungente; quelli con numero di carbonio tra 4 e 9 sono meno solubili e hanno consistenza oleosa; quelli con più di 9 atomi di carbonio sono solidi.

La solubilità in acqua, con cui il gruppo carbossilico instaura legami idrogeno, diminuisce all'aumentare della massa molecolare.

Gli acidi carbossilici hanno punto di ebollizione e di fusione più elevati rispetto a quelli degli idrocarburi, degli alcoli e dei composti carbonilici di pari massa molecolare, sia per la polarità del gruppo carbonilico sia per le forze intermolecolari che si instaurano tra il carbonile di un acido e l'ossidrilico di un altro:

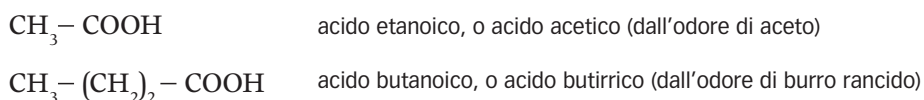


Regole di nomenclatura

Le regole di base indicate per gli altri composti valgono anche in questo caso.

La denominazione ufficiale di un acido si ottiene cambiando la vocale terminale del corrispondente idrocarburo con il suffisso “-oico” e antepoendo il termine acido. Se sono presenti due gruppi carbossilici il suffisso sarà “-dioico”. Nel caso di composti ciclici la desinenza deve essere modificata in carbossilico, per esempio acido ciclopentancarbossilico.

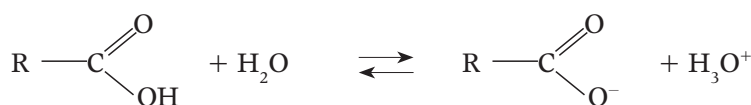
In alternativa, si usano nomi correnti di fantasia, ottenuti affiancando alla parola "acido" un termine che ricordi una qualche caratteristica particolare della sostanza (acido formico, acido acetico, acido butirrico).



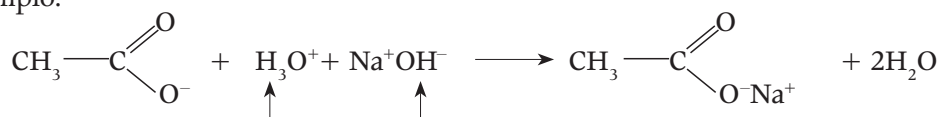
Reazioni degli acidi carbossilici

La reattività degli acidi carbossilici risiede nel carattere acido del gruppo carbossilico e nella facilità con cui può essere sostituito il gruppo OH. Le reazioni fondamentali degli acidi carbossilici sono infatti quelle di rottura del legame ossigeno-idrogeno (ionizzazione) e quelle di sostituzione del gruppo ossidrilico (-OH).

Rottura del legame acido O-H. Come già detto, il gruppo acido del gruppo carbossile si dissocia una volta messo in un solvente polare, come l'acqua, secondo la reazione:



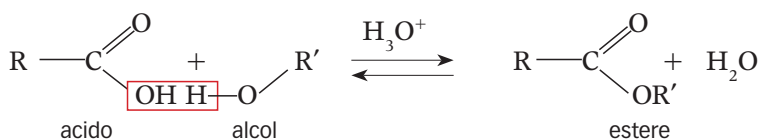
Per il loro carattere acido, gli acidi carbossilici possono formare sali, reagendo con sostanze alcaline. Esempio:



reazione di neutralizzazione

acetato di sodio o etanoato di sodio

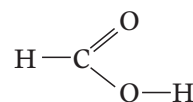
Sostituzione del gruppo -OH. Gli acidi carbossilici possono sostituire il gruppo OH con un radicale alcolico OR e liberare acqua, secondo la reazione:



I principali acidi organici

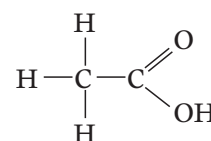
Acido formico

Deve il suo nome al fatto che è presente nel corpo di alcune formiche rosse. È un liquido incolore e irritante; dotato di potere antisettico, viene usato nell'industria alimentare quale additivo conservante.



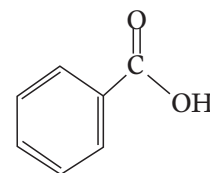
Acido acetico

L'acido acetico è uno degli acidi organici più importanti e trova impiego nell'industria alimentare e conserviera. È un liquido incolore, dal pungente odore di aceto. Se puro, solidifica facilmente (il punto di fusione è a 16,5 °C). Si trova libero nell'aceto, di cui è un costituente fondamentale e nel quale si forma per fermentazione dell'alcol etilico del vino a opera dei batteri acetici.



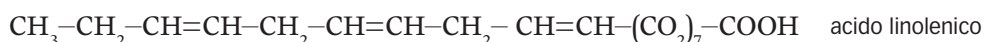
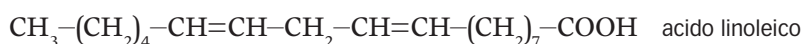
Acido benzoico

È il più semplice acido carbossilico aromatico. È un acido più forte dell'acido acetico e trova impiego nell'industria conserviera come antisettico e antifermentativo.



Gli acidi grassi

Gli acidi carbossilici con catena carboniosa superiore a 4 unità hanno consistenza oleosa o grassa e perciò vengono chiamati acidi grassi. Esistono acidi grassi **saturi**, che non presentano doppi legami nella catena di carbonio, e acidi grassi **insaturi**, con uno o più doppi legami.

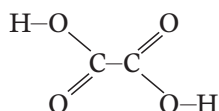


L'importanza biologica degli acidi grassi è notevole; esterificati con il glicerolo, si trovano in quasi tutti i grassi vegetali e animali a formare i **trigliceridi**.

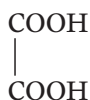
L'acido linoleico, linolenico e arachidonico sono indispensabili alla vita umana e vengono perciò detti essenziali (chiamati impropriamente vitamina F). L'organismo non riesce a sintetizzarli e ne va garantito l'apporto attraverso la dieta.

Gli acidi bicarbossilici

Sono gli acidi con due gruppi carbossilici nella molecola. Il principale è l'**acido ossalico**, sostanza solida, bianca, solubile in acqua, velenosa. È diffuso nel regno vegetale e animale, soprattutto come sale (ossalato).



acido ossalico



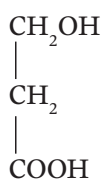
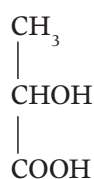
Gli ossiacidi

Sono composti che contengono sia il gruppo carbossilico -COOH sia quello ossidrilico -OH. A seconda del numero di carboni che separa i due gruppi funzionali, si distinguono α , β , γ , σ ossiacidi (nella nomenclatura tradizionale, per indicare la posizione dei sostituenti si usano, al posto dei numeri, le lettere greche partendo dal carbonio limitrofo al gruppo funzionale). I principali sono l'acido lattico, l'acido tartarico, l'acido citrico e l'acido malico.

Acido lattico

Alla catena del propano corrispondono due forme isomere di acido idrossipropionico:

acido α - idrossipropionico
o acido lattico

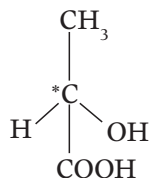


acido β - idrossipropionico

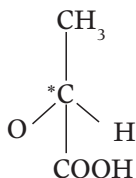
Il primo isomero, chiamato **acido lattico**, è il più importante. Deve il suo nome al fatto che si forma nel latte per fermentazione batterica del lattosio. Oltre che nel latte, nello yogurt e nei formaggi, è presente anche in altri alimenti quali il vino e i crauti.

In natura si trova anche nel succo gastrico, nel sangue e nei muscoli. Trova impiego nell'industria alimentare come conservante.

È dotato di un particolare tipo di isomeria detta **stereoisomeria** o **isomeria ottica**. Il fatto di possedere un atomo di carbonio asimmetrico (contrassegnato con * nella formula) rende infatti possibile l'esistenza di due forme identiche, ma speculari l'una rispetto all'altra.



acido D (-) lattico (destrogiro)



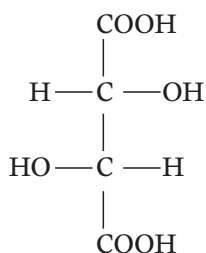
acido L (+) lattico (levogiro)

Queste forme sono dette **enantiomeri** o **isomeri ottici** in quanto, colpiti da luce polarizzata, deviano in modo opposto il piano della luce, l'uno verso destra (acido lattico destrogiro) e l'altro verso sinistra (acido lattico levogiro).

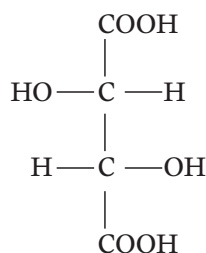
Acido tartarico

Si caratterizza per la presenza nella molecola di due gruppi ossidrilici e due gruppi carbossilici. In natura si trova nel succo di molti frutti, ma è presente in particolar modo nell'uva. Nella produzione del vino si separa in forma di sale come tartrato acido di potassio, originando il tipico deposito sul fondo delle botti (cremortartaro, tartaro delle botti). Viene utilizzato nell'industria conserviera e in quella delle bevande gassate.

Anche l'acido tartarico, possedendo atomi di carbonio asimmetrici, è dotato di attività ottica.



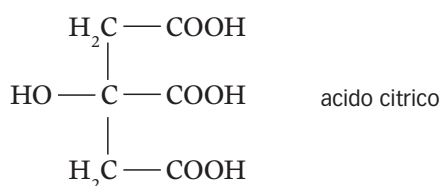
acido L (+) tartarico



acido D (-) tartarico

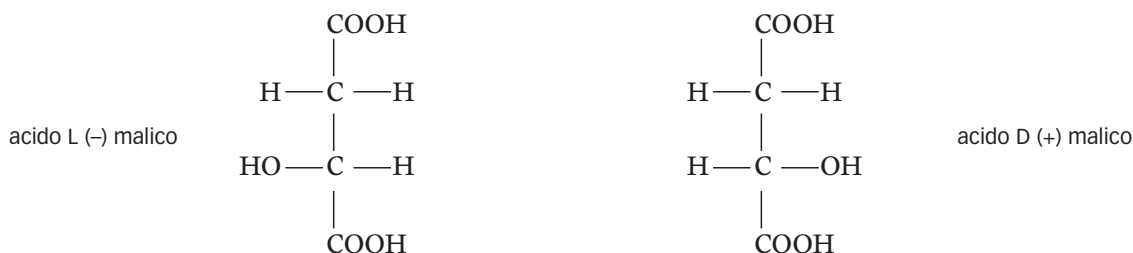
Acido citrico

In natura si trova abbondantemente negli agrumi, specialmente nei limoni, che un tempo costituivano l'unica materia prima per la sua estrazione; oggi si ricava con maggior vantaggio dalla fermentazione degli zuccheri. L'acido citrico si impiega per la correzione dell'acidità dei vini, per la preparazione di bevande gassate, nell'industria dolciaria e conserviera.



Acido malico

La molecola contiene due gruppi carbossilici e uno ossidrile. Si trova nella frutta e mostra attività ottica per la presenza di un carbonio asimmetrico.



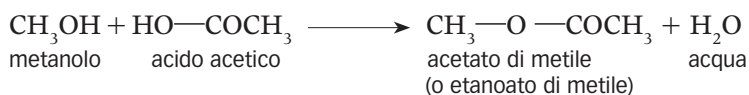
Derivati degli acidi carbossilici

Sono composti ottenuti per sostituzione del gruppo ossidrile con:

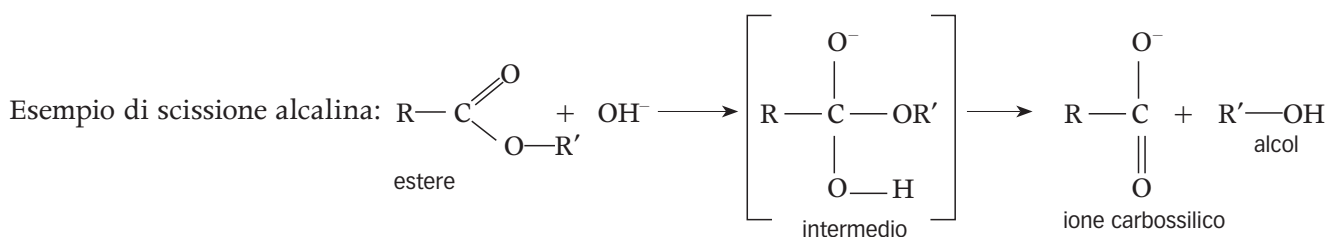
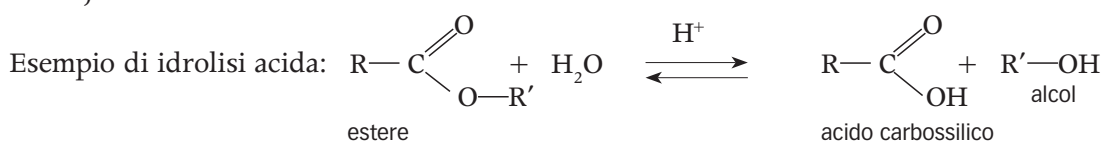
- RO esteri
- X (alogeno) alogenuri acidi
- NH₂ ammidi
- R-COO anidridi

Gli esteri

Gli esteri si ottengono dall'unione di un alcol con un acido, per eliminazione di una molecola d'acqua tra l'ossidrile dell'alcol e il gruppo carbossilico. L'acido può essere sia organico sia inorganico:



La reazione di esterificazione è reversibile. Dall'estere si possono perciò riottenere l'alcol e l'acido dai quali deriva, mediante idrolisi acida o scissione alcalina (quest'ultima viene detta anche **saponificazione**).



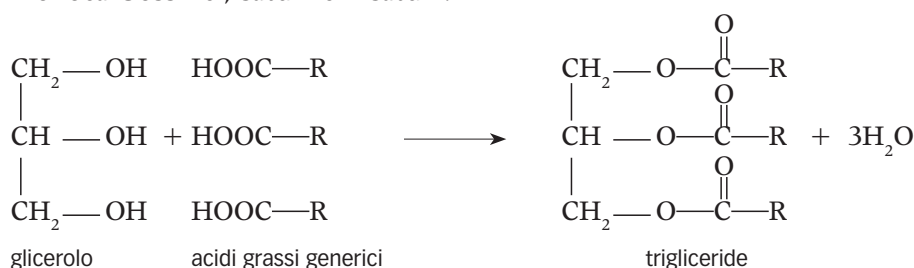
La denominazione degli esteri si ottiene in modo simile a quella dei sali. Si elimina la parola acido, si sostituisce il suffisso "-ico" dell'acido con "-ato" e si fa seguire il nome del radicale che proviene dall'alcol. Esempio:



Classificazione degli esteri

Gli esteri si possono suddividere in tre gruppi:

- **esteri della frutta**; presenti ovviamente nella frutta matura, sono costituiti da acidi carbossilici inferiori e medi e da alcoli, anch'essi inferiori o medi. Si idrolizzano facilmente, sono liquidi a temperatura ambiente, sono solubili nei solventi apolari, e sono i responsabili dell'odore gradevole della frutta. Alcuni di questi esteri vengono oggi preparati artificialmente e utilizzati nella fabbricazione di caramelle, sciroppi, liquori ecc.;
- **cere**; si classificano come cere gli esteri costituiti da acidi carbossilici superiori (a più di 20 atomi di carbonio) uniti ad alcoli monovalenti, anch'essi superiori. Sono sostanze solide, insolubili in acqua e solubili nei solventi apolari. Si ritrovano in natura sulla buccia dei frutti (dove esplicano azione protettiva) o anche nel regno animale (per esempio nella cera d'api);
- **grassi o gliceridi**; con questo nome si indicano gli esteri formati dall'unione di glicerina e acidi monocarbossilici, saturi e insaturi.



A seconda che vengano esterificati tutti e tre i gruppi alcolici della glicerina, oppure ne vengano esterificati due (o uno soltanto) si ottengono **trigliceridi**, **digliceridi** e **monogliceridi**.

I grassi di origine animale e vegetale sono in pratica delle miscele di trigliceridi. Si distinguono gliceridi semplici o misti:

- **gliceridi semplici** sono quelli in cui tutti e tre i gruppi alcolici sono esterificati dallo stesso acido;
- **gliceridi misti** quelli in cui sono esterificati con acidi diversi.

Proprietà dei grassi

I grassi hanno le seguenti proprietà caratteristiche:

- sono solidi o liquidi a seconda del grado di saturazione degli acidi grassi. Se prevalgono gli acidi grassi saturi, sono solidi, se invece prevalgono quelli insaturi sono liquidi e prendono il nome di **oli**. I grassi liquidi si possono trasformare in solidi per idrogenazione e conseguente saturazione dei doppi legami;
- sono più leggeri dell'acqua;
- sono insolubili in acqua e solubili nei comuni solventi organici apolari;
- all'aria i grassi tendono ad alterarsi per azione dell'ossigeno. Alcuni irrancidiscono con formazione di aldeidi e chetoni con odore e sapore sgradevole; altri oli, detti *siccativi*, polimerizzano indurendosi. Gli oli e i grassi solidi alimentari sono *non siccativi* e perciò vanno incontro a irrancidimento;
- come per gli altri esteri, anche i gliceridi si possono scindere per idrolisi e saponificazione, per restituire i prodotti di partenza. La produzione del sapone con soda caustica o potassa a partire da grassi animali si fonda su questa reazione.

Nomenclatura degli altri derivati degli acidi carbossilici

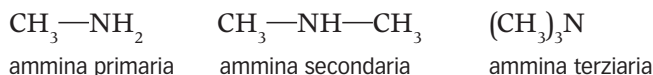
Il nome degli **alogenuri acidi** si formula sostituendo alla desinenza “-ico” dell'acido con “-ile” e antepoendo il nome dell'alogeno terminante in “-uro”: per esempio cloruro di propanoile deriva da acido propanoico.

Per le **ammidi** si cambia il suffisso “-oico” con il suffisso “-ammide”: per esempio etanammide deriva da acido etanoico.

Il nome delle **anidridi** è formato da anidride + nome dell'acido (al femminile), per esempio anidride propanoica; se le anidridi derivano da due acidi diversi (anidridi miste) i due nomi vanno indicati in ordine alfabetico: anidride etanoica propanoica.

Le ammine

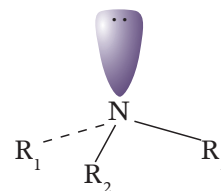
Vengono considerate derivati organici dell'ammoniaca (NH_3), ottenuti per sostituzione dei suoi atomi di idrogeno con radicali alchilici o arilici. A seconda che vengano sostituiti uno, due o tutti e tre gli atomi di idrogeno dell'ammoniaca, si hanno ammine primarie, secondarie e terziarie.



Il gruppo funzionale caratteristico delle ammine è il gruppo amminico —NH_2 . La formula generale è: R—NH_2 oppure Ar—NH_2 .

Il gruppo amminico conferisce polarità alla molecola e rende possibile (a eccezione delle ammine terziarie) la formazione di legami idrogeno tra le molecole. Ne deriva che le ammine presentano **carattere basico** e sono discretamente **solubili in acqua**.

L'azoto amminico ha ibridazione sp^3 , ma la struttura delle ammine è piramidale e non tetraedrica, poiché un vertice della struttura è occupato da un orbitale contenente il doppietto elettronico non condiviso dell'azoto, che svolge una maggior azione repulsiva sugli elettroni di legame:



Proprietà fisiche delle ammine

Le ammine a corta catena (fino a 5 atomi di carbonio) sono gassose a temperatura ambiente, quelle a media catena sono liquide e quelle superiori (più di 12 atomi di carbonio) sono solide; le ammine gassose hanno odore sgradevole e irritante.

Dal punto di vista nutrizionale, le ammine sono importanti perché rientrano nella composizione degli amminoacidi che contengono sia la funzione amminica che acida e sono le unità di base delle proteine.

Regole di nomenclatura

La nomenclatura delle ammine si ottiene facendo seguire la parola ammina al nome del gruppo o dei gruppi alchilici legati all'azoto, indicati in ordine alfabetico.



In alternativa il loro nome può essere indicato in altri due modi:

- nome dell'idrocarburo corrispondente + ammina (etanammina)
- ammino + nome dell'idrocarburo corrispondente (amminoetano)

Nel caso di ammine secondarie e terziarie, i radicali più corti legati all'azoto vengono considerati sostituenti e preceduti da "N" (per indicare che sono legati all'azoto): N-metilpropanammina.

Le diammine

Sono composti che contengono nella molecola due gruppi amminici primari NH_2 . Sono molto solubili in acqua e hanno un forte carattere basico. Molte diammine (per esempio la cadaverina e la putrescina) si formano durante la putrefazione di sostanze proteiche e presentano un odore decisamente sgradevole.